

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 387 076

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 11141

(54)

Procédé de production de microsphères par vibrations et dispositif utilisé à cet effet.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). B 01 J 2/08, 35/08; G 21 C 3/62.

(22)

Date de dépôt 14 avril 1978, à 16 h 5 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Italie le 15 avril 1977,
n. 22.498 A/77 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 45 du 10-11-1978.

(71)

Déposant : Société dite : AGIP NUCLEARE S.P.A., résidant en Italie.

(72)

Invention de : Giovanni Bezzi, Ego Pauluzzi et Mauro Zanardi.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : A. Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention est relative à un appareil et un procédé pour l'obtention, par vibrations, de particules sphéroïdales qui peuvent être utilisées dans le domaine nucléaire en tant que combustibles, et dans d'autres domaines, par exemple en tant que catalyseurs.

- 5 On connaît un procédé et un appareil pour la production de particules sphéroïdales à l'aide^{de} machines vibratoires produisant des gouttelettes/ qui emploient des procédés de gélification de gouttelettes. On connaît par exemple des procédés dans lesquels une solution est amenée à s'écouler à travers une ou plusieurs 10 buses de manière à produire un courant liquide qui est fractionné en une multitude de gouttelettes par vibrations. On fait passer les gouttelettes qui sont ainsi formées dans un milieu gazeux réactif dans lequel débute leur solidification, qui est ensuite 15 complétée dans un milieu liquide réactif distinct du milieu gazeux à l'aide d'une couche de mousse : la couche de mousse est destinée à réduire la déformation des gouttelettes, qui sont durcies seulement partiellement à mesure qu'elles se heurtent à la surface du liquide. De manière à réduire la possibilité de colmatage des buses et de gélification prématurée du courant liquide, 20 on connaît le système utilisé pour isoler le milieu gazeux réactif de l'espace dans lequel les gouttelettes n'ont pas encore atteint leur taille définitive.

- Les modes opératoires décrits ci-dessus sont entachés de difficultés lorsqu'ils sont appliqués au procédé de précipitation 25 sur gel qui est mieux connu sous le nom de procédé SNAM, décrit dans les brevets italiens n° 727 301 et 778 786.

- Ces difficultés sont par exemple la prégélification insuffisante des gouttelettes et les caractéristiques de la mousse 30 qui amortit la chute des gouttelettes partiellement solidifiées dans le liquide réactif.

- La présente invention a pour objet un appareil et un procédé pour l'obtention de particules sphéroïdales selon le procédé de précipitation sur gel et constitue une amélioration par rapport 35 au procédé connu jusqu'ici, spécialement en ce qui concerne la protection du collecteur duquel émerge le courant liquide devant être fractionné en gouttelettes par vibrations, la prégélification des gouttelettes et les caractéristiques de la mousse qui amortit la chute des particules sphéroïdales partiellement solidifiées dans le milieu réactif liquide. 40

Il est évident que tout ce qui fait l'objet de la présente invention, même si cela a été spécialement envisagé dans le procédé SNAM susmentionné, n'est pas seulement applicable à ce procédé, mais peut être utilisé pour d'autres procédés dans le domaine nucléaire et également dans le domaine non nucléaire et, en outre, peut être appliqué à d'autres types d'appareils de formation de gouttelettes, qui ne sont pas nécessairement du type vibratoire, lorsque les gouttelettes acquièrent une vitesse de chute tellement élevée qu'un amortissement est nécessaire pour que la déformation puisse être empêchée.

La présente invention a également pour objet de protéger le collecteur vibratoire contre le danger d'obstruction de la buse de formation du courant liquide qui pourrait résulter de la réaction de la solution d'alimentation avec le réactif gazeux, et aussi d'empêcher une gélification prématurée des gouttelettes avant qu'elles n'aient pris une forme satisfaisante.

Ce résultat est obtenu à l'aide d'un gaz non réactif tel que l'air, l'azote, etc., qui forme une hotte conique inerte sous le collecteur et empêche que le réactif gazeux de prégélification puisse s'écouler en direction de la zone de formation de gouttelettes ainsi qu'en direction de la buse de formation du courant liquide.

Il est recommandé que la hotte conique ait des dimensions telles qu'elle empêche une action de cisaillement qui pourrait conduire à une division du courant liquide qui ne serait pas due à l'effet des vibrations uniquement.

Une autre caractéristique de la présente invention est liée à la prégélification des gouttelettes par réaction de ces dernières avec le gaz réactif. La prégélification est améliorée par augmentation de la concentration du gaz réactif, qui doit être de préférence anhydre, et par augmentation également du temps de contact entre les gouttelettes et le gaz. Ces conditions peuvent être obtenues efficacement en utilisant pour l'espace de prégélification, en tant que distributeur pour le gaz réactif, un tube à fentes verticales qui est disposé parallèlement au parcours des gouttelettes et à une faible distance de ces dernières.

On obtient donc un courant laminaire de gaz concentré réactif qui réagit avec les gouttelettes pendant la totalité du temps qu'elles mettent à se déplacer sur un parcours égal à la

longueur du tube.

Une autre caractéristique de la présente invention concerne la mousse d'amortissement qui doit être de préférence du type dynamique, c'est-à-dire qu'elle doit être continuellement renouvelée et ne doit pas présenter d'épaisseurs excessives qui pourraient amener les sphérules tombant à travers la mousse à s'agglomérer. En outre, la mousse doit permettre une perforation facile de l'interface entre la mousse et le réactif liquide, dans lequel les sphérules complètent leur solidification. Ces résultats sont obtenus en faisant barboter un gaz réactif dans le réactif liquide. Dans ce dernier, on dissout un mélange d'un agent moussant et d'un agent tensio-actif de manière à faciliter la pénétration de l'interface mousse-liquide par les sphérules. Il est préférable qu'à la fois l'agent moussant et l'agent tensio-actif soient exempts d'ions métalliques en une quantité telle qu'ils polluent le produit.

Une cloison de séparation sépare, dans le récipient qui contient le réactif liquide, la zone de barbotage de la zone au repos dans laquelle les microsphères sont recueillies. La mousse épaisse qui tend à se former dans la zone au repos à la surface du liquide réactif et qui pourrait conduire à la formation d'amas de sphères est continuellement prélevée par l'intermédiaire d'une pompe et recyclée dans la zone de barbotage.

La présente invention sera mieux illustrée, sans être limitée, par le dessin schématisé annexé dont la figure unique représente le plan d'un appareil dont l'une des applications est la préparation d'un combustible pour réacteur nucléaire.

L'appareil comprend un collecteur A, dans lequel les gouttelettes sont formées par vibrations : elles commencent à se solidifier par réaction avec un gaz réactif sortant d'un distributeur B. Après être passées à travers une mousse d'amortissement, les gouttelettes complètent leur solidification dans un récipient C qui contient un liquide réactif.

Le collecteur A comprend une chambre 1, dans laquelle est envoyée une solution d'alimentation 2 : la solution, s'écoulant à travers un disque perforé 3, forme un courant liquide qui, par vibrations, est divisé en gouttelettes et ces gouttelettes passent à travers une chambre conique 4 dans laquelle elles prennent une forme sphérique.

Un courant un gaz non réactif provenant de 5 empêche l'entrée du gaz réactif dans la chambre 4 et empêche ainsi le

gaz réactif de réagir avec les gouttelettes non encore formées et avec le courant liquide sortant du disque, ce qui obturerait le trou du disque (sur la figure, un seul trou a été représenté, mais le disque peut également être une filière complète).

- 5 A la sortie de la chambre 4, les gouttelettes tombent en face du distributeur B de sorte qu'un jet de gaz réactif 6 les frappe, ce qui a pour effet d'amorcer leur solidification.

- Le distributeur B est conçu de manière à fournir sur toute sa longueur un courant de gaz réactif sur les gouttelettes pour allonger au maximum le temps de contact des gouttelettes avec le gaz. Les sphérules qui, par suite de l'action du gaz réactif, ont atteint une certaine consistance tombent, après être passées à travers une mousse d'amortissement 7, dans une zone au repos 8 du récipient C dans laquelle leur solidification est complétée par réaction avec le liquide réactif.

- Le récipient C contient un liquide réactif dans lequel on dissout un mélange d'un agent moussant et d'un agent tensio-actif dans les proportions appropriées. Il est avantageux que ces composés soient exempts d'ions métalliques de manière à ce que les microsphères ne soient pas polluées.

- Le moussage est obtenu en faisant barboter dans la zone de barbotage 9 du récipient C un gaz réactif 10 passant à travers un diaphragme foraminé 11. Un cloison de séparation 12 comportant une toile métallique 13 pour égaliser le niveau de liquide de 8 et 9, sépare la région de barbotage de la région au repos et permet à la mousse de pénétrer à l'endroit où les sphérules tombent.

L'épaisseur de la couche de mousse est ajustée par le débit du gaz de barbotage 10 et le niveau du liquide réactif qui est contrôlé par un tuyau de trop plein 14.

- 30 La mousse est renouvelée en continu dans la zone où tombent les sphérules et, pour empêcher un épaississement de la mousse qui peut amener les sphérules à se rassembler en grappes, est continuellement prélevée à l'interface entre la mousse et le liquide réactif, par un tube 15 qui recycle la mousse en direction de la zone de barbotage par l'intermédiaire d'un tube 16 : les raccords entre 15 et 16 ne sont pas représentés car ils sont évidents.

- Les sphérules terminées sont déchargées du récipient C par manipulation d'un robinet 17 se trouvant au fond de ce récipient.

La présente invention sera mieux illustrée à l'aide de l'exemple non limitatif suivant.

EXEMPLE

5 A titre d'exemple de préparation d'un combustible nucléaire selon le procédé de l'invention et à l'aide de l'appareil selon l'invention, on cite la solidification en sphérules d'une solution qui contient de l'uranium.

10 On fait tomber goutte à goutte, par un trou ayant un diamètre de 100 microns, une solution qui contient du nitrate d'uranyle et qui a une viscosité de 30 centistokes, en appliquant au collecteur une vibration latérale à une fréquence de 600 Hz. Le gaz réactif est dans le cas présent de l'ammoniac anhydre et le réactif liquide de l'hydroxyde d'ammonium. Après le traitement

15 thermique, on obtient des sphérules d'oxyde d'uranium ayant un diamètre d'environ 80 microns. Cependant, le diamètre des sphérules peut être modifié par exemple en faisant varier la composition de la solution, le diamètre du trou de formation de gouttelettes, l'amplitude de la fréquence des vibrations, ainsi que d'autres facteurs.

20 Bien que l'invention ait été décrite en référence à un mode de réalisation préféré, de nombreuses modifications et variantes peuvent être apportées à la mise en oeuvre de l'invention, sans sortir pour cela du cadre de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Appareil pour la production de microsphères par vibrations, caractérisé par le fait qu'il comprend un collecteur dans lequel se forment des gouttelettes, muni d'un dispositif de protection par un gaz non réactif, un dispositif de pré-gélification, un récipient recueillant les sphères contenant un liquide réactif, ce liquide étant recouvert d'une couche de mousse d'amortissement qui a pour rôle de réduire la déformation des sphères lorsqu'elles heurtent le liquide réactif.
2. Appareil pour la production de microsphères selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le collecteur vibratoire est protégé contre le danger d'obstruction du trou de formation des gouttelettes et en outre la pré-gélification des gouttelettes est empêchée avant qu'elles n'aient pris une forme satisfaisante, par un courant de gaz non réactif qui forme une chambre inerte en dessous du collecteur, empêchant ainsi la pénétration du réactif gazeux de pré-gélification dans la zone de formation des gouttelettes et dans le trou de formation des gouttelettes.
3. Appareil pour la production de microsphères selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la pré-gélification est réalisée en utilisant comme distributeur de gaz réactif tel que l'ammoniac, de préférence un tube à fentes verticales qui permet d'envoyer contre les gouttelettes et le long d'un parcours important, un courant concentré laminaire de gaz réactif.
4. Appareil pour la production de microsphères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la mousse recouvrant le liquide réactif est obtenue en faisant barboter un gaz réactif tel que l'ammoniac à travers une solution réactive, par exemple de l'hydroxyde d'ammonium, contenant un agent tensio-actif et un agent moussant de manière à produire une mousse homogène qui est continuellement renouvelée et permet une pénétration facile des sphérules à travers la mousse à l'interface entre la mousse et le liquide réactif.
5. Appareil pour la production de microsphères selon la revendication 4, caractérisé par le fait que dans le circuit, on insère un dispositif pour prélever la mousse dense qui est formée à l'interface entre la mousse et le liquide, de manière à empêcher l'agglomération des sphérules.
6. Appareil pour la production de microsphères selon

l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit appareil peut être utilisé dans d'autres types de dispositifs de production de gouttelettes, y compris ceux du type non vibratoire.

- 5 7. Procédé de production de microsphères qui peuvent être utilisées comme combustibles nucléaires, catalyseurs ou dans d'autres domaines, caractérisé par le fait qu'on fait tomber les gouttelettes de la matière dont les sphères sont constituées à partir d'un collecteur protégé par un gaz non réactif tel que
- 10 l'azote, de manière à empêcher l'obturation du trou de formation de gouttelettes, lesdites gouttelettes étant ensuite soumises dans une zone sous-jacente à une action de prégélification par réaction avec un gaz réactif, puis les gouttelettes tombent après être passées à travers une mousse de freinage qui empêche les
- 15 sphères d'être déformées, dans le liquide réactif dans lequel leur solidification est complétée.

